

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-071394

(43)Date of publication of application : 11.03.2003

(51)Int.Cl.

B08B 3/02

H01L 21/304

(21)Application number : 2001-261319

(71)Applicant : DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD  
KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

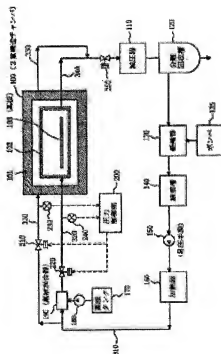
(72)Inventor : SAITO KIMITSUGU  
MURAOKA YUSUKE  
MIZOBATA IKUO  
KITAKADO RYUJI  
INOUE YOICHI  
OSHIBA HISANORI  
SAKASHITA YOSHIHIKO  
WATANABE KATSUMITSU

#### (54) HIGH-PRESSURE TREATMENT APPARATUS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize a high-pressure treatment apparatus having a double-structured chamber to the inner chamber of which high pressure withstanding strength is unnecessary.

**SOLUTION:** A substrate 103 is placed in the inner chamber 102 of the double-structured chamber 100 and cleaned by a supercritical fluid in which a liquid chemical to be supplied from a liquid chemical tank 170 is mixed. Another supercritical fluid containing no liquid chemical is supplied to the gap region between an outer chamber 101 and the chamber 102. A communication port 106 is formed on the wall of the chamber 102 so that the supercritical fluid can be made to pass through the port 106 freely between the chamber 102 and the gap region. The pressure of the gap region and that of the chamber 102 to be detected by the first and second pressure detectors 230 and 240 are adjusted by the first and second pressure adjusting valves 210 and 220 under the control of a pressure controlling part 200.



[Claim(s)]

[Claim 1] A high pressure processor which it has the following, and the opening of the passing mouth which connects the inside and said gap area is carried out to said inner chamber, and is characterized by treating fluid supplied by said fluid supply means circulating.

An inner chamber which it is a high pressure processor which processes a processed material by using a mixture of high pressured fluid or high pressured fluid, and drugs as treating fluid, and a wall comprises a nonmetal material, and can store said processed material in the inside.

A high-pressure-treatment part of double structure which has an external chamber which stores said inner chamber in the inside so that it may comprise pressure-proof material and a predetermined gap area may be formed between said inner chambers.

A fluid supply means which supplies said treating fluid into an inside of said inner chamber, and said gap area.

[Claim 2] The high pressure processor comprising according to claim 1:

The 1st fluid supply means by which said fluid supply means supplies the 1st treating fluid into said gap area.

The 2nd fluid supply means that supplies the 2nd treating fluid to an inside of said inner chamber.

[Claim 3] The high pressure processor according to claim 2 which controls a pressure of said 1st treating fluid in said gap area to become more than a pressure of said 2nd treating fluid in said inner chamber and which is further provided with a pressure control means.

[Claim 4] The high pressure processor according to claim 2 or 3, wherein the opening of said passing mouth is carried out to a downstream position to said washed object along a flow direction of said 2nd treating fluid.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention A semiconductor wafer, the substrate for FPD (FlatPanel Display) like the glass substrate for liquid crystal displays, It is related with the high pressure processor which processes the various base (a "substrate" is only called hereafter) in the electronics field of the glass substrate for photo masks and the substrate for optical discs, electronic parts, etc., and other various components using the treating fluid of a high pressure state.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in connection with the flow of the formation of dechlorofluocarbon in washing of the substrate with which electronic parts etc. were formed, using the treating fluid of the high pressure state of hypoviscosity like supercritical carbon dioxide as release liquid or a rinse attracts attention.

[0003] the reduction (shrink) of a semiconductor device in recent years -- the design rule (technology node) of the device is miniaturizing more, and the vigor is accelerated further. In such a semiconductor device, a very detailed slot (trench) and a hole (hole) need to be washed on structure. The former is a capacitor (capacity portion of a capacitor), and horizontal wiring (superficial wiring), and the latter is a vertical wire (connection between three-dimensional wiring, horizontal wiring, and horizontal wiring, connection with the gate electrode of a transistor) etc.

[0004] As for such a detailed structure, the ratio of the depth of the width and what is called an aspect ratio (aspect ratio) are becoming very large.

Width forms the narrow hole where a trench and a path are small and deep. This width and path are a submicron and that in which that aspect ratio also exceeds 10 has appeared. After manufacturing such the fine structure on a semiconductor substrate by dry etching etc., contamination of resist wreckage, the compound of a resist, oxidized metal, etc., etc. remains in not only an upside flat part but a slot, the side attachment wall of a hole, or its bottom. [ the metal of a resist and a bottom which deteriorated in dry etching ]

[0005] The drug solution of the solution system was washing these contamination conventionally. However, invasion of a drug solution and the substitution by pure water stop going by such a detailed structure smoothly,

and poor washing arises increasingly with it. In order that the etched insulating material may prevent delay of the electrical signal by wiring, it must stop having had to use the material (what is called Low-k material) of the lower dielectric constant, and the problem said that the lower dielectric constant which is the characteristic gets worse with a drug solution has occurred. In addition, when the metal for wiring is exposed, restriction of being unable to use the drug solution which dissolves metal is also produced.

[0006]Supercritical fluid attracts attention from the characteristic from such washing of the fine structure of a semiconductor device. In supercritical fluid, even if it permeates the insulating material of a lower dielectric constant like the drug solution of a solution system, in order not to remain, the characteristic is not changed. therefore -- it can be said that it is dramatically suitable for washing of the fine structure of a semiconductor device -- many -- it is observed.

[0007]Supercritical fluid means the state of matter obtained above the critical pressure  $P_c$  and above critical temperature  $T_c$  (the figure shading portion), as shown in drawing 3. It can be said that it is suitable for precise washing since this supercritical fluid has the quality of intermediate sex of a liquid and a gas. That is, since diffusibility is excellent with the density near a liquid like [ since solubility is high / it is effective in washing of an organic component, and ] a gas, homogeneity can wash supercritical fluid in a short time, and since viscosity is low, it is suitable [ supercritical fluid ] for washing of the detailed portion like a gas.

[0008]Carbon dioxide, water, nitrous oxide, ammonia, ethanol, etc. are used for the substance changed to this supercritical fluid. The critical pressure  $P_c$  is [ 7.4MPa and critical temperature  $T_c$  of carbon dioxide ] mainly about 31

It is mostly used from that a supercritical state is acquired comparatively simply and a nonpoisonous thing.

Drawing 3 is the graph which showed the phase equilibrium figure of the above carbon dioxide.

[0009]On the other hand, in washing of a substrate, especially heavy metal dirt is one of the dirt which must be removed. In washing using the conventional supercritical fluid, since the resisting pressure cleaning tanks which store a washed object were metal, such as stainless steel, the heavy metal from a resisting pressure cleaning tank may have polluted the washed

object as penetration and a result in supercritical fluid. But if a nonmetallic corrosion-proof cleaning tank is used, a device scale will become large by using resisting pressure structure. The reliability over resistance to pressure is not so high.

[0010]Then, the supercritical fluid equipment using the chamber which has the double structure of the inner lift made from a nonmetal and a pressure-resistant cleaning tank is proposed. Drawing 4 is a mimetic diagram of the supercritical fluid processing unit using the double structure chamber concerning such a conventional example.

It is indicated in JP,H11-156311,A.

[0011]In drawing 4, the cleaning tank 1 has double structure and has the inner lift 5 made from a nonmetal which changes from a nonmetal material to an inside. The washed object 9 is laid, if the lid 19 for the product inner lifts made from a nonmetal is closed inside the inner lift 5 made from a nonmetal, it will shield, and receipts and payments of the fluid between the gap areas 11 are prevented. Derivation ON of the supercritical fluid as a washing solvent is simultaneously carried out to the inside of the inner lift 5 made from a nonmetal, and the gap area 11 of the outside, and the internal and external pressure of the inner lift 5 made from a nonmetal is maintained at approximately regulated.

[0012]The washing solvent concerned is newly supplied via the gate valve 13 from the container 10, it is heated with the heater 6 while it is compressed by the high pressure pumping 7, and it is introduced into the cleaning tank 1 via the gate valve 12. After washing finishes, the gate valve 14 can open and the unclean washing solvent is led to the separation tub 2. In the separation tub 2, a pressure is decreased and it separates into a gas phase, and liquid and the solid phase. For reuse, the liquefier 3 is liquefied via the reducing valve 16, and the washing solvent used as a gaseous state is stored in the liquid pool machine 4.

[0013]Thus, the double structure chamber concerning the conventional supercritical fluid processing unit is made the same in abbreviation of the internal and external pressure.

The sealed inner lift made from a nonmetal is used.

By this, using an inner lift with low intensity, movement of the supercritical fluid from the outside of an inner lift to an inside can be prevented, and

contamination of a washed object can be prevented.

[0014]

[Problem to be solved by the invention]However, there are the following problems in the above-mentioned conventional example. In the above-mentioned conventional example, if the lid 19 for the product inner lifts made from a nonmetal is closed, the inner lift 5 made from a nonmetal will be shielded, and will be in a sealed state, but. Since supercritical fluid washing is performed by a tens of atmospheres high pressure state as mentioned above, gap of the inside and outside and the slight pressure control of the inner lift 5 made from a nonmetal will produce an excessive pressure differential, and the inner lift 5 will destroy it.

[0015]Therefore, in order to require high accuracy of pressure control and to keep a sealed state safely and certain, considerable resistance to pressure is required also of the inner lift 5 made from a nonmetal. Enlargement and high-cost-izing of equipment will be caused by this.

[0016]Then, providing the high pressure processor which has a double structure chamber as which big resistance to pressure is not required of the inside inner lift made from a nonmetal has this invention, having been made in light of the above-mentioned problems, and preventing contamination of a processed material.

[0017]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention] To achieve the above objects, it is a high pressure processor which the 1st invention uses the mixture of high pressured fluid or high pressured fluid, and drugs as treating fluid, and processes a processed material, So that the wall may comprise a nonmetal material, it may comprise an inner chamber which can store a processed material in the inside, and pressure-proof material and a predetermined gap area may be formed between inner chambers, The high-pressure-treatment part of double structure which has an external chamber which stores an inner chamber in the inside, It has an inside of an inner chamber, and a fluid supply means which supplies treating fluid into a gap area, the opening of the passing mouth which connects the inside and gap area is carried out to an inner chamber, and the treating fluid supplied by the fluid supply means circulates.

[0018]As mentioned above, according to the 1st invention, since treating fluid can go in and out freely via a passing mouth even if the pressure

differential of an inner chamber and an external chamber arises for a certain Reason, there are few possibilities that the pressure differential may increase continuously. Therefore, since equipment can be safely constituted even if the resistance to pressure of an inner chamber is low, a miniaturization and low-cost-izing of equipment can be attained.

[0019]As for the 2nd invention, this invention is characterized by that invention subordinate to the 1st invention comprises the following.

The 1st fluid supply means by which a fluid supply means supplies the 1st treating fluid into a gap area.

The 2nd fluid supply means that supplies the 2nd treating fluid to the inside of an inner chamber.

[0020]As mentioned above, according to the 2nd invention, the inside and gap area of an inner chamber are supplied by the fluid supply means from which treating fluid differs, respectively. As a result, although it becomes easy to produce a pressure differential, there are few possibilities that the pressure differential may increase continuously like the 1st invention.

[0021]In the above supercritical fluid cleaning methods, in order to acquire a desired cleaning effect, it is common to mix and use for supercritical fluid the drugs (an auxiliary agent is called hereafter) according to the dirt which is a washed object and a candidate for washing, etc. Therefore, according to the 2nd invention, into a gap area, supercritical fluid can be supplied as the 1st treating fluid, and the mixture of high pressured fluid and drugs can be supplied as the 2nd treating fluid inside an inner chamber.

[0022]An auxiliary agent is explained here. Since carbon dioxide fluid has the solvent power about hexane, removal of the moisture of a substrate face, oil and fat content, etc. can be performed easily, but the solvent power over polymer pollutants, such as a resist and etching polymer, is insufficient, and it is difficult to exfoliate and remove these pollutants with a carbon dioxide independent. For this reason, a drug solution (auxiliary agent) is further added to carbon dioxide, and an auxiliary agent is used so that a polymer pollutant may be exfoliated and removed.

[0023]The 3rd invention is invention subordinate to the 2nd invention, and is further provided with the pressure control means which controls the pressure of the 1st treating fluid in a gap area to become more than the pressure of the 2nd treating fluid in an inner chamber.

[0024]As mentioned above, according to the 3rd invention, the treating fluid which flows through the inside of an inner chamber does not flow into the outside of an inner chamber. Therefore, it is polluted with the treating fluid of the inner chamber inside having contained the pollutant, and the wall of an external chamber does not pull an oar. Since equipment can be safely constituted even if the resistance to pressure of an inner chamber is low, a miniaturization and low-cost-izing of equipment can be attained.

[0025]Here, although it is possible to use the supercritical fluid by which the auxiliary agent was added as a washing solvent, an auxiliary agent has corrosiveness in many cases, in order to wash a heavy metal etc. Therefore, if a common metal resisting pressure cleaning tank is used as it is, while the cleaning tank concerned will corrode thru/or deteriorate, the metal which constitutes a cleaning tank will begin to melt into supercritical fluid, and will pollute a processed material.

[0026]Though contamination of a processed material laid in an inner chamber can be prevented like this invention when an inner chamber is constituted from a nonmetal material, An external chamber which comprises metal pressure-proof material will not be avoided that the wall corrodes thru/or deteriorates with an auxiliary agent, but the endurance of an external chamber will fall remarkably.

[0027]Therefore, according to the 3rd invention, supercritical fluid of entering [ which flows through the inside of an inner chamber ] an auxiliary agent does not flow into the outside of an inner chamber. Therefore, even if pressure-proof material is external chambers, such as metal, a wall does not corrode thru/or deteriorate with an auxiliary agent, and the endurance of an external chamber can be prevented from falling.

[0028]The 4th invention is invention subordinate to the 2nd invention or invention of the 3rd, and the opening of the passing mouth is carried out to a downstream position to a processed material along a flow direction of the 2nd treating fluid.

[0029]As mentioned above, according to the 4th invention, even if the 1st treating fluid that touches and flows into a wall of external chambers, such as metal, flows into the inside of an inner chamber, it does not reach to a processed material laid in the upstream of the 2nd treating fluid. Therefore, a contamination change to a processed material by treating fluid which touches and flows into metal walls can be prevented, and it can respond also



to a precision cleaning process easily.

[0030]Here, a predetermined high pressure state should just be 1 or more MPa, and the high pressured fluid used in this invention is high density, high solubility, hypoviscosity, and a fluid in which the character of high diffusion is accepted preferably. Using safety, a price, and a supercritical state is the point of being easy, and carbon dioxide is preferred.

[0031]Using high pressured fluid has a high diffusion coefficient, and it is because the dissolved pollutant can be distributed in a medium, and when high voltage is used more and it is made supercritical fluid, it is because it comes to have the middle character of a gas and a liquid and a detailed pattern part can be permeated nearby [one layer of]. Therefore, it cannot be overemphasized that it can carry out using a subcritical fluid or high pressure gas. The density of high pressured fluid can be close to a liquid, and can contain a lot of additive agents far compared with a gas.

[0032]In the rinse processes after washing and washing, if the treating fluid by which pressure up is carried out to 5 or more MPa is supplied, it can carry out suitably. And it is preferred to carry out by 5 - 30MPa, and it is 7.1 - 20MPa more preferably.

[0033]A subcritical fluid generally means the liquid of the high pressure state in the field of critical point this side in drawing 3. Although the fluid of this field may be distinguished from supercritical fluid, since physical properties, such as density, change continuously, a physical boundary does not exist and may be used as a subcritical fluid. In subcritical or a broad sense, what exists in the supercritical region near the critical point also calls it a high-density liquefied gas.

[0034]

[Mode for carrying out the invention]Below, this embodiment of the invention is described in detail with reference to an accompanying drawing. Drawing 1 is a typical block diagram of the high pressure processor concerning one embodiment of this invention. In the figure, the arrow expresses the flow direction of the fluid. In drawing 1, this high pressure processor contains the double structure chamber 100 which has the external chamber 101 which comprises pressure-proof material, such as metal, and the inner chamber 102 which comprised corrosion-proof material, such as a nonmetal material, for example, quartz etc.

[0035]And this high pressure processor comprises the cylinder 125, the

condenser 130, the liquid pool tub 140, the pressure-up means 150, the warmer 160, the drug solution mixer 190, the double structure chamber 100, the pressure reducer 110, and the separate recovery tub 120.

[0036]First, each composition of a high pressure processor of this embodiment is explained. Liquid carbon dioxide used for washing of a substrate is enclosed with the cylinder 125. The condenser 130 cools carbon dioxide of a gas supplied from the separate recovery tub 120, and is made to liquefy. The pressure-up means 150 carries out pressure up of the liquid carbon dioxide liquefied with the condenser 130 to a predetermined pressure more than the critical pressure  $P_c$ . The warmer 160 heats liquid carbon dioxide by which pressure up was carried out by the pressure-up means 150 to a predetermined temperature more than critical temperature  $T_c$ . Thereby, carbon dioxide of a liquid changes to supercritical fluid. This supercritical carbon dioxide is equivalent to high pressured fluid of this invention.

[0037]In an inside of equipment, circulation feed of the supercritical fluid is carried out so that it may mention later. It is liquefied by the condenser 130 and liquid carbon dioxide supplied from the cylinder 125 and carbon dioxide of a gas supplied from the separate recovery tub 120 are accumulated in the liquid pool tub 140. Carbon dioxide of an accumulated liquid is pressurized to a predetermined pressure by the pressure-up means 150, such as a booster pump, by the warmer 160, it is heated to a predetermined temperature, serves as supercritical fluid, and is sent to the SCF supply line 310.

[0038]The SCF supply line 310 has dichotomized on the way, one side is connected to a gap area of the inner chamber 102 and the external chamber 101 via the 1st pressure regulating valve 210, and another side is connected to the drug solution mixer 190.

[0039]Two kinds of drug solutions are specifically supplied to the drug solution mixer 190 via the drug solution pump 180 from the chemical tank 170. In this example, in order to also remove polymer pollutants adhering to a semiconductor substrate, such as a resist and etching polymer, in consideration of the point that a detergency is insufficient, the treating fluid which added the drug solution performs washing processing only with the high pressured fluid of carbon dioxide.

[0040]Although this drug solution to add is called an auxiliary agent, as an auxiliary agent, it is preferred to use a basic compound for a cleaning component. There is an operation which hydrolyzes the polymeric material

by which a resist is used abundantly, and it is because the cleaning effect is high. One or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a quaternary ammonia solution oxide, quaternary ammonia fluoride, alkylamine, alkanolamine, hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), and ammonium fluoride ( $\text{NH}_2\text{F}$ ) as an example of a basic compound are mentioned. As for a cleaning component, it is preferred 0.05-8 mass % To be contained to high pressured fluid.

[0041]When cleaning components, such as the above-mentioned basic compound, are immiscible to high pressured fluid, it is preferred to use the compatibilizer which can become carbon dioxide about this cleaning component with the dissolution or the auxiliary agent which carries out uniform dispersion as a drug solution.

[0042]As a compatibilizer, especially if a cleaning component can be made to compatibility-size with high pressured fluid, it will not be limited, but alcohols, such as methanol, ethanol, and isopropanol, and alkyl sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, are mentioned as a desirable thing. \*\*\*\* of a compatibilizer suitably chosen in the range of 10 - 50 mass % of high pressured fluid in a cleaning process is good.

[0043]A kind and number of these auxiliary agents can be freely set up based on an object board, the washing purpose, etc. These drug solutions are equivalent to drugs of this invention.

[0044]The drug solution mixer 190 mixes a drug solution (an auxiliary agent and a compatibilizer) supplied and generated supercritical carbon dioxide at a predetermined rate, and generates supercritical fluid containing a drug solution. Supercritical fluid of entering [ which was generated ] a drug solution is supplied to an inside of the inner chamber 102 of the double structure chamber 100 via the 2nd pressure regulating valve 220 by the SCF supply line 320 containing a drug solution.

[0045]In the double structure chamber 100 as a processing tub, a substrate is washed using supercritical carbon dioxide with which it was generated and a drug solution was mixed.

[0046]The pressure reducer 110 decompresses supercritical carbon dioxide with which a drug solution which washing processing finished in the double structure chamber 100 was mixed, and supercritical carbon dioxide with which a drug solution is not mixed. Supercritical carbon dioxide is evaporated by that. In the separate recovery tub 120, carbon dioxide

evaporated with the pressure reducer 110, and a drug solution (an auxiliary agent and a compatibilizer) and a pollutant are separated, and gaseous carbon dioxide is again supplied to the condenser 140.

[0047]The substrate 103 which is a processed material is stored in the inner chamber 102. The substrate 103 is washed by supercritical fluid of entering [ which was supplied from the SCF supply line 320 containing a drug solution ] a drug solution. Supercritical fluid with which a drug solution is not mixed from the SCF supply line 310 is supplied to a gap area of the inner chamber 102 and the external chamber 101.

[0048]Therefore, in a wall of the external chamber 101, it is only that supercritical fluid with which a drug solution is not mixed contacts, and corrosion thru/or degradation of the external chamber 101 by a drug solution does not arise. When the opening of the passing mouth is not carried out to the inner chamber 102, of course, this can be made the same, even when the opening is carried out. Detailed composition of such a double structure chamber 100 is mentioned later.

[0049]The above-mentioned composition corresponds as follows with composition of this invention, respectively. That is, supercritical fluid with which the 2nd treating fluid is mixed for supercritical fluid of the 2nd fluid supply means and entering a drug solution, and the 1st fluid supply means and a drug solution are not mixed [ the SCF supply line 320 containing a drug solution ] for the SCF supply line 310 is equivalent to the 1st treating fluid.

[0050]Here, the 1st and 2nd pressure regulating valves 210 and 220 adjust a pressure in a gap area of the inner chamber 102 and the external chamber 101, and a pressure in the inner chamber 102, respectively. Each pressure is detected by the 1st pressure detector 230 formed on the SCF supply line 310, and the 2nd pressure detector 240 formed on the SCF supply line 320 containing a drug solution.

[0051]Since the 1st and 2nd pressure detectors 230 and 240 just detect the pressure in a gap area with the external chamber 101, and the pressure in the inner chamber 102, respectively, they may be formed in the suitable position in the double structure chamber 100. The differential pressure in the pressure in the inner chamber 102 and a gap area with the external chamber 101 may be measured with a differential pressure gauge.

[0052]The pressure value detected by the 1st and 2nd pressure detectors 230

and 240 is sent to the pressure control section 200. The pressure control section 200 compares the pressure value PO detected by the 1st pressure detector 230 with pressure value PI detected by the 2nd pressure detector 240, and controls the 1st and 2nd pressure regulating valves 210 and 220 to become a relation of  $PO \geq PI$ . However, a pressure-differential part value ( $PO - PI$ ) shall be a value in the prescribed range that the inner chamber 102 is not destroyed, and is a typical comparatively small specified value. The Reason for performing such pressure control is mentioned later. These 1st and 2nd pressure regulating valves 210 and 220, the 1st and 2nd pressure detectors 230 and 240, and the pressure control section 200 are equivalent to the pressure control means of this invention.

[0053]The supercritical fluid of entering a drug solution in the inner chamber 102 supplied as mentioned above is discharged by the SCF exhaust line 340 containing a drug solution. The supercritical fluid in the above-mentioned gap area is discharged by the SCF exhaust line 330. Such discharged supercritical fluid is decompressed and gasified by the pressure reducer 110 via the gate valve 250, and is separated and discharged by the separate recovery tub 120. The gasified carbon dioxide is sent to the condenser 130, and is reused as mentioned above.

[0054]Next, the detailed composition of the double structure chamber 100 is explained. Drawing 2 is a rough fragmentary sectional view showing a detailed structure of the double structure chamber 100. To the same formation part as the formation part of drawing 1, the same mark is given also in drawing 2, and explanation is omitted to it. The arrow expresses the flow direction of the fluid all over this figure.

[0055]In drawing 2, the substrate attaching part 104 is formed in the inside of the inner chamber 102, and holds the substrate 103. The substrate 103 is illustrated so that it may be one sheet, but there are and they may be washed objects other than a substrate further. [ two or more ] The splice 105a connects the SCF supply line 320 containing an auxiliary agent, and the inner chamber 102, and the splice 105b connects the SCF exhaust line 340 containing a drug solution, and the inner chamber 102.

[0056]In inner chamber 102 inside, the supercritical fluid containing a drug solution aims to flow through the passing mouth 106 along the flow direction of supercritical fluid, and the opening or more of one is carried out to the position of the downstream rather than the substrate 103 in accordance with

the direction into which supercritical fluid flows in the gap area. The form of the passing mouth 106 may be a hole-like, or may be slit shape, and the size is not limited, either.

[0057]By this passing mouth 106, supercritical fluid can go now the inside and the outside of the inner chamber 102 in and out freely. However, the pressure of the outside of the inner chamber 102 is controlled by the pressure control section 200 as mentioned above to become a little higher than the pressure of the inside. Therefore, as shown by the arrow in a figure, supercritical fluid will flow into the inside from the outside of the inner chamber 102. The above double structure chamber 100 is equivalent to the high-pressure-treatment part of the double structure of this invention.

[0058]Next, the washing motion of a substrate performed with the high pressure processor concerning this embodiment by this composition is explained. Although this embodiment explains the case where carbon dioxide is used as high pressured fluid, it may be a substance which can change to the state of supercritical fluid, such as nitrous oxide, alcohol, ethanol, and water.

[0059]First, the substrate 103 is installed in the substrate attaching part 104. Installation of the substrate 103 will start the following washing processings.

[0060]First, in the cylinder 125, carbon dioxide is stored as a liquid by the pressure of 5 · 6MPa, and this liquid carbon dioxide is supplied to the liquid pool tub 140 via the condenser 130, and it is stored as a liquid. In the pressure-up means 150, pressure up of the liquid carbon dioxide is carried out to the pressure more than the critical pressure  $P_c$ , and in the warmer 160, it is further heated to a predetermined temperature more than critical temperature  $T_c$ , serves as supercritical fluid, and is sent to the drug solution mixer 190 one by one. A predetermined pressure and temperature can be freely set up here based on the kind and the cleaning performance for which it asks of the substrate which is a candidate for washing.

[0061]A drug solution is made to supply to the drug solution mixer 190 with the drug solution pump 180. The drug solution mixer 190 mixes the drug solution and supercritical carbon dioxide which are supplied, and a drug solution sends out the supercritical carbon dioxide with which only predetermined concentration was mixed to the inner chamber 102. On the other hand, supercritical carbon dioxide is simultaneously introduced from the SCF supply line 310 also into a gap area with the external chamber 101.

[0062]the supercritical carbon dioxide with which the drug solution of this high pressure state was mixed in the double structure chamber 100 -- washing of a substrate is performed, only a predetermined period is circulated and washing of a substrate is performed. Circulation washing of this substrate is performed for the purpose of shortening the time which washing takes.

[0063]The pressure of a gap area is controlled by the pressure control section 200 during this substrate washing processing more than the pressure in the inner chamber 102. The pressure control section 200 compares the pressure value PO detected by the 1st pressure detector 230 with pressure value PI detected by the 2nd pressure detector 240, and controls the 1st and 2nd pressure regulating valves 210 and 220 to become a relation of  $PO \geq PI$ .

[0064]Thus, if the opening of the passing mouth 106 is carried out to the inner chamber 102 and the above pressure control is performed, the supercritical fluid of entering [ which flows through the inside of the inner chamber 102 ] a drug solution will not flow into the outside of the inner chamber 102 into down stream processing. Therefore, the wall of the external chamber 101 does not corrode thru/or deteriorate with a drug solution, and the endurance of the external chamber 101 does not fall.

[0065]Since the supercritical fluid with which a drug solution is not mixed is supplied into a gap area, as for the wall of the external chamber which comprises metal etc., the supercritical fluid with which a drug solution is not mixed only contacts. Therefore, the corrosion thru/or degradation of an external chamber by a drug solution can be prevented.

[0066]Since supercritical fluid can go in and out freely via the passing mouth 106 even if pressure control is confused for a certain Reason, there are few possibilities that the pressure differential may increase continuously. Therefore, since equipment can be safely constituted even if the resistance to pressure of the inner chamber 102 is low, a miniaturization and low-cost-izing of equipment can be attained.

[0067]As shown in drawing 2, the opening of the passing mouth 106 is carried out to the position of the downstream rather than the substrate 103 along the flow direction of supercritical fluid. Even if the supercritical fluid which touches and flows into the wall of the metal external chamber 101 from this flows into the inside of the inner chamber 102, it does not reach to the substrate 103 laid in the upstream. Therefore, the contamination change

to the substrate 103 by the supercritical fluid which touches and flows into metal walls can be prevented, and it can respond also to a precision cleaning process easily.

[0068]As mentioned above, according to this invention, the high pressure processor which has the double structure chamber 100 as which big resistance to pressure is not required is realizable for the inner chambers 102, such as a product made from a nonmetal.

[0069]This invention is not limited to the embodiment and modification which were mentioned above, and can be carried out with other forms as follows.

[0070](1) After arranging the pressure reducer 110 to the downstream of the double structure chamber 100 and evaporating supercritical fluid, it has composition sent out to the separate recovery tub 120, but after decompressing in a separate recovery tub, it may constitute from an above-mentioned embodiment so that vapor liquid separation may be carried out.

[0071](2) Although the above-mentioned high pressure processor explained substrate washing, it may be used for substrate desiccation or substrate development. That is, carrying-in installation of the substrate after rinse washing (rinsing) is carried out at the double structure chamber 100. The moisture adhering to a substrate is dissolved and removed within this double structure chamber 100 in the treating fluid of the high pressure state in supercritical or a subcritical state. Then, treating fluid is collected like the above-mentioned embodiment, and is reused.

[0072]And what is necessary is just to let xylene, methyl isobutyl ketone, the 4th class ammonium compound, fluorine system polymer, etc. be drug solutions according to the character of desiccation or a development \*\*\*\*\* resist, when you use the high pressure processor of this invention for desiccation or development.

[0073]In addition, it is possible to perform various changes of design in the range of the technical matter indicated to Claims.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a typical block diagram of the high pressure processor concerning one embodiment of this invention.

[Drawing 2]It is a rough fragmentary sectional view showing a detailed structure of the double structure chamber 100.



[Drawing 3] It is the graph which showed the phase equilibrium figure of the carbon dioxide used as supercritical fluid.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram of the supercritical fluid processing unit concerning the conventional example using the chamber which has the double structure of the inner lift of corrosion resistance, and a pressure-resistant cleaning tank.

[Explanations of letters or numerals]

100 Double structure chamber

101 External chamber

102 Inner chamber

103 Substrate

104 Substrate attaching part

105a, a 105b splice

106 Passing mouth

110 Pressure reducer

120 Separate recovery tub

130 Condenser

140 Liquid pool tub

150 Pressure-up means

160 Warmer

170 Chemical tank

180 Drug solution pump

190 Drug solution mixer

200 Pressure control section

210 The 1st pressure control valve

220 The 2nd pressure control valve

230 The 1st pressure detector

240 The 2nd pressure detector

250 Gate valve

310 SCF supply line

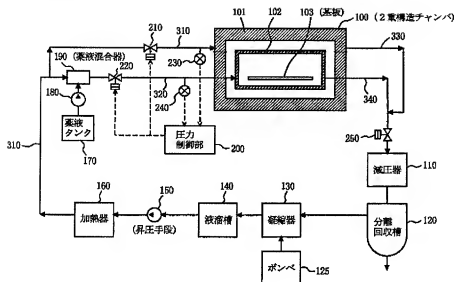
320 The SCF supply line containing a drug solution

330 SCF supply exhaust line

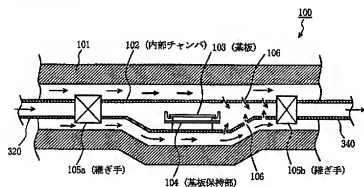
340 The SCF exhaust line containing a drug solution

# DRAWINGS

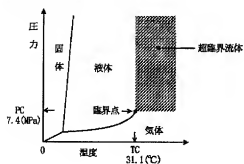
[Drawing 1]



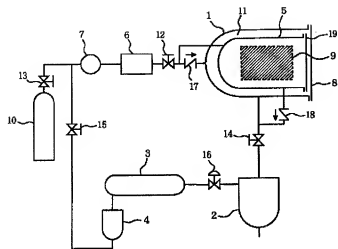
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別符号	F I	データベース <sup>8</sup> (参考)
B 0 8 B 3/02		B 0 8 B 3/02	A 3 B 2 0 1
H 0 1 L 21/304	6 4 3	H 0 1 L 21/304	6 4 3 C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-261319 (P2001-261319)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(71) 出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社  
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(74) 代理人 100098291

弁理士 小笠原 史朗

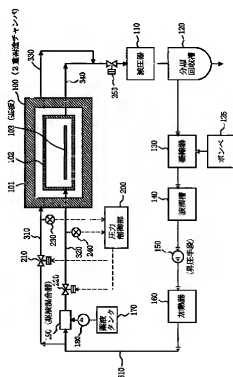
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 高圧処理装置

## (57) 【要約】

【課題】 内部チャンバには高耐圧性が不要な2重構造チャンバを有する高圧処理装置を実現する。

【解決手段】 2重構造チャンバ100の内部チャンバ102には基板103が格納され、薬液タンク170から供給される薬液を混合された超臨界流体により洗浄される。また、外部チャンバ101内の隙間領域には、薬液を含まない超臨界流体が供給される。内部チャンバ102には通過口106が形成され、隙間領域との間で超臨界流体が自由に出入りすることができる。第1および第2の圧力調整弁210および220は、第1および第2の圧力検知器230および240によって検知される隙間領域と内部チャンバ102内の圧力を圧力制御部200の制御に基づき調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高圧流体あるいは高圧流体と薬剤との混合物を処理流体として被処理物を処理する高圧処理装置であって、  
 内壁が非金属材料で構成されており、前記被処理物をその内部に格納することができる内部チャンバと、耐圧材で構成されており、前記内部チャンバとの間に所定の隙間領域が形成されるように、前記内部チャンバをその内部に格納する外部チャンバとを有する2重構造の高圧処理部と、  
 前記内部チャンバの内部および前記隙間領域内へ前記処理流体を供給する流体供給手段とを備え、  
 前記内部チャンバには、その内部と前記隙間領域とを連絡する通過口が開口され、前記流体供給手段により供給される処理流体が流通することを特徴とする、高圧処理装置。

【請求項2】 前記流体供給手段は、  
 第1の処理流体を前記隙間領域内へ供給する第1の流体供給手段と、  
 第2の処理流体を前記内部チャンバの内部へ供給する第2の流体供給手段とを含む、請求項1に記載の高圧処理装置。

【請求項3】 前記隙間領域内における前記第1の処理流体の圧力を、前記内部チャンバ内における前記第2の処理流体の圧力以上になるように制御する、圧力制御手段をさらに備える。請求項2に記載の高圧処理装置。

【請求項4】 前記通過口は、前記第2の処理流体の流れ方向に沿って、前記被洗浄物に対して下流の位置に開口されていることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の高圧処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェハ、液晶表示装置用ガラス基板の如きFPD (Flat Panel Display) 用基板、フォトマスク用ガラス基板および光ディスク用基板、電子部品などのエレクトロニクス分野における各種基板（以下、単に「基板」と称する）、その他の各種部材を、高圧状態の処理流体を用いて処理する高圧処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子部品等が形成された基板の洗浄における脱フロン化の流れに伴い、超臨界二酸化炭素のような低粘度の高圧状態の処理流体を剥離液またはリンス液として使用することが注目されている。

【0003】また、近年の半導体デバイスの縮小化（シェリング）によって、更にデバイスの設計ルール（テクノロジーノード）がより微細化しており、その勢いは更に加速されている。このような半導体デバイスにおいては、構造上非常に微細な溝（トレンチ）や穴（ホール）の洗浄が必要である。前者はキャパシタ（コンデンサー

の容量部分）や横配線（平面的な配線）、後者は縦配線（三次元的な配線、横配線と横配線との接続、トランジスタのゲート電極への接続）等である。

【0004】このような微細な構造は、その幅の深さの比、いわゆるアスペクト比（縦横比）が非常に大きくなってきており、幅が狭く深い溝や径が小さく深い穴が形成している。この幅や径がサブミクロンになっていて、そのアスペクト比も10を超えるようなものが出現している。このような微細構造をドライエッチング等で半導体基板上に製造した後は、上部の平坦部分のみならず、溝や穴の側壁やその底にレジスト残骸や、ドライエッチングで変質したレジスト、底の金属とレジストの化合物、酸化した金属等の汚染が残っている。

【0005】これらの汚染は、従来、溶液系の薬液によって洗浄していた。しかし、このような微細な構造では、薬液の侵入及び純水による置換がスムーズにいけなくなり、洗浄不良が生じるようになってきている。また、エッチングされた絶縁物が配線によって電気信号の遅延を防止するために、低誘電率の材料（いわゆるLow-k材）を使用しなくてはなくなり、薬液によってその特性である低誘電率が悪化すると言う問題が発生している。その他、配線用の金属が露出している場合は、金属を溶解する薬液が使用できない等の制限も生じている。

【0006】このような、半導体デバイスの微細構造の洗浄に、その特性から超臨界流体が注目されている。超臨界流体では、溶液系の薬液のように低誘電率の絶縁物に透過しても残留しないため、その特性を変化させることが無い。従って、半導体デバイスの微細構造の洗浄に非常に適していると言え、多に注目されている。

【0007】超臨界流体とは、図3に示すように、臨界圧力 $P_c$ 以上かつ臨界温度 $T_c$ 以上（同図網掛け部分）で得られる物質の状態をいう。この超臨界流体は、液体と気体の中間的性質を有するため、精密な洗浄に適しているといえる。すなわち、超臨界流体は、液体に近い密度を持ち溶解性が高いため、有機成分の洗浄に有効であり、気体のように拡散性が優れるため、短時間で均一に洗浄が可能であり、気体のように粘度が低いため、微細な部分の洗浄に適しているのである。

【0008】この超臨界流体に変化させる物質には、二酸化炭素、水、亜酸化窒素、アンモニア、エタノール等が用いられる。主に二酸化炭素は、臨界圧力 $P_c$ が7.4 MPa、臨界温度 $T_c$ が約31℃であり、比較的簡単に超臨界状態が得られること、及び無毒であることから、多く用いられている。図3は、以上のような二酸化炭素の相平衡図を示したグラフである。

【0009】一方、基板の洗浄においては、重金属汚染は特に取り除かなければならない汚れの一つである。従来の超臨界流体を用いた洗浄においては、被洗浄物を収納する耐圧洗浄槽がステンレス等の金属製であるため、耐圧洗浄槽からの重金属が超臨界流体中に溶け込み、結

果として被洗浄物を汚染してしまう可能性があった。かといって、非金属性の耐腐食洗浄槽を用いれば、耐圧構造にすることによって装置規模が大きくなってしまふ。また、耐圧性に対する信頼性もそれほど高くない。

【0010】そこで、非金属製の内槽と耐圧性の洗浄槽の2重構造を有するチャンバを用いた超臨界流体装置が提案されている。図4は、このような従来例に係る2重構造チャンバを用いた超臨界流体処理装置の模式図であり、特開平11-156311号公報において開示されている。

【0011】図4において、洗浄槽1は2重構造となっており、内部に非金属材料から成る非金属製内槽5を有している。非金属製内槽5の内部には、被洗浄物9が載置され、非金属製内槽用蓋19を閉じるとシールドされて、隙間領域11との流体の出入りが防止される。非金属製内槽5の内部及びその外側の隙間領域11には、同時に洗浄溶媒としての超臨界流体が導き入れられ、非金属製内槽5の内外の圧力は略一定に保たれる。

【0012】当該洗浄溶媒は、新たに容器10より仕切り弁13を介して供給され、高圧ポンプ7により圧縮されるとともにヒーター6により加熱され、仕切り弁12を介して洗浄槽1内へ導入される。洗浄が終わると、仕切り弁14が開けられて、汚れた洗浄溶媒が分離槽2へ導かれる。分離槽2では、圧力を減少させて、ガス相と液・固相とに分離する。気体状態となった洗浄溶媒は、再利用のために、減圧弁16を介して液化装置3が液化され、液溜器4に貯蔵される。

【0013】このように、従来の超臨界流体処理装置に係る2重構造チャンバは、その内外の圧力を略同一にされており、密閉された非金属製内槽が用いられる。このことにより、強度が低い内槽を用いながら、内槽の外部から内部への超臨界流体の移動を防止して、被洗浄物の汚染を防止することができる。

【0014】【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来例においては、以下のような問題点がある。上記従来例においては、非金属製内槽用蓋19を閉じると非金属製内槽5はシールドされて密閉状態となるが、超臨界流体洗浄は前述したように数十気圧もの高圧状態で行われることから、非金属製内槽5の内外でのわずかな圧力制御のズレが、過大な圧力差を生じ内槽5が破壊してしまうことになる。

【0015】したがって、圧力制御には高い精度が要求され、また、安全かつ確実に密閉状態を保つためには、非金属製内槽5にも相当の耐圧性が要求される。このことにより、装置の大型化と高コスト化を招くことになる。

【0016】そこで、この発明は上記課題に鑑みてなされたもので被処理物の汚染を防止しながら、内側の非金属製内槽に大きな耐圧性が要求されない2重構造チャン

バを有する高圧処理装置を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記目的を達成するために、第1の発明は、高圧流体あるいは高圧流体と薬剤との混合物を処理流体として被処理物を処理する高圧処理装置であって、内壁が非金属材料で構成されており、被処理物をその内部に格納することができ内部チャンバと、耐圧材で構成されており、内部チャンバとの間に所定の隙間領域が形成されるように、内部チャンバをその内部に格納する外部チャンバと、を有する2重構造の高圧処理部と、内部チャンバの内部と、隙間領域内へ処理流体を供給する流体供給手段とを備え、内部チャンバには、その内部と隙間領域とを連絡する通過口が開閉し、流体供給手段により供給される処理流体が通過することを特徴とする。

【0018】上記のように、第1の発明によれば、何らかの理由により内部チャンバと外部チャンバとの圧力差が生じたとしても、通過口を介して処理流体が自由に出入りできるので、継続的に圧力差が増大していく恐れが少ない。よって、内部チャンバの耐圧性が低くても安全に装置を構成することができるので、装置の小型化と低コスト化を図ることができる。

【0019】第2の発明は、第1の発明に従属する発明であって、流体供給手段は、第1の処理流体を隙間領域内へ供給する第1の流体供給手段と、第2の処理流体を内部チャンバの内部へ供給する第2の流体供給手段とを備えることを特徴とする。

【0020】上記のように、第2の発明によれば、内部チャンバの内部と隙間領域には、それぞれ処理流体が異なる流体供給手段により供給される。その結果、圧力差が生じ易くなるが、第1の発明と同様に継続的に圧力差が増大していく恐れが少ない。

【0021】また、前述のような超臨界流体洗浄法においては、所望の洗浄効果を得るために、被洗浄物および洗浄対象である汚れに応じた薬剤等（以下、助剤と称する）を超臨界流体に混合して用いるのが一般的である。よって、第2の発明によれば、隙間領域内へ第1の処理流体として超臨界流体を、内部チャンバの内部へ第2の処理流体として高圧流体と薬剤との混合物を供給することである。

【0022】ここで助剤について説明する。二酸化炭素流体はヘキサン程度の溶解力を有しているため、基材表面の水分や油脂分等の除去に容易に行えるが、レジストやエッチングポリマー等の高分子汚染物質に対する溶解力は不十分であって、二酸化炭素単独でこれらの汚染物質を剥離・除去することは難しい。このため、二酸化炭素にさらに薬液（助剤）を添加して、高分子汚染物質を剥離・除去するように助剤が用いられる。

【0023】第3の発明は、第2の発明に従属する発明であって、隙間領域内における第1の処理流体の圧力

を、内部チャンバ内における第2の処理流体の圧力以上になるように制御する、圧力制御手段をさらに備えていることを特徴とする。

【0024】上記のように、第3の発明によれば、内部チャンバの内側を流れる処理流体が内部チャンバの外側へ流出することがない。したがって、外部チャンバの内壁が汚染物質を含んだ内部チャンバ内側の処理流体で汚染されることがない。また、内部チャンバの耐圧性が低くても安全に装置を構成することができるので、装置の小型化と低コスト化を図ることができる。

【0025】ここでも、洗浄溶媒として助剤が添加された超臨界流体を用いることが考えられるが、助剤は、重金属等を洗浄するために腐食性を有することが多い。したがって、一般的な金属製の耐圧洗浄槽をそのまま用いれば、当該洗浄槽が腐食しない劣化するとともに、洗浄槽を構成する金属が超臨界流体中に溶け出して、被処理物を汚染することになる。

【0026】また、本発明のように、内部チャンバを非金属材料で構成した場合、内部チャンバ内に設置された被処理物の汚染を防止することはできるとしても、金属製の耐圧材で構成される外部チャンバは、その内壁が助剤によって腐食しない劣化することは避けられず、外部チャンバの耐久性が著しく低下することになる。

【0027】よって、第3の発明によれば、内部チャンバの内側を流れる助剤入りの超臨界流体が内部チャンバの外側へ流出することがない。したがって、耐圧材が金属製の外部チャンバであっても、内壁が助剤によって腐食しない劣化することなく、外部チャンバの耐久性が低下しないようにすることができる。

【0028】第4の発明は、第2の発明または第3の発明に従属する発明であって、通過口は、第2の処理流体の流れ方向に沿って、被処理物に対して下流の位置に開口されていることを特徴とする。

【0029】上記のように、第4の発明によれば、金属製の外部チャンバの内壁に触れて流れる第1の処理流体は、内部チャンバの内側へ流入したとしても、第2の処理流体の上流側に設置された被処理物へ到達することがない。したがって、金属製内壁に触れて流れる処理流体による被処理物への汚染移りを防止することができる、精密洗浄プロセスにも容易に対応することができる。

【0030】ここで、本発明において用いられる高压流体は、所定の高压状態が1MPa以上であればよく、好ましくは、高密度、高溶解性、低粘度、高拡散性の性質が認められる流体である。安全性、価格、超臨界状態にすることが容易、といった点で、二酸化炭素が好ましい。

【0031】高压流体を用いるのは、拡散係数が高く、溶解した汚染物質を媒体中に分散することができるためであり、より高压にして超臨界流体にした場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって触媒なパタ

一部分にもより一層浸透することができるためである。よって超臨界流体や高压ガスを用いて実施できることは言うまでもない。また、高压流体の密度は、液体に近く、気体に比べて遙かに大量の添加剤を含むことが出来る。

【0032】さらに、洗浄および洗浄後のリンス工程では、5MPa以上に昇圧される処理流体を供給すれば好適に実施できる。そして、5〜30MPaで行うことが好ましく、より好ましくは7.1〜20MPaである。

【0033】なお、超臨界流体とは、一般的に図3において、臨界点手前の領域にある高压状態の流体を言う。この領域の流体は、超臨界流体とは、区別される場合があるが、密度等の物理的性質は連続的に変化するため、物理的な境界は存在しなく、超臨界流体として使用される場合もある。超臨界あるいは広義には臨界点近傍の超臨界領域に存在するものは高密度液化ガスとも称する。

【0034】【発明の実施の形態】以下では、この発明の実施の形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る高压処理装置の模式的なブロック図である。図中において、矢印は流体の流れ方向を表している。図1において、本高压処理装置は、金属製の耐圧材で構成される外部チャンバ101と、非金属材料、例えば石英等の耐腐食材で構成された内部チャンバ102とを有する2重構造チャンバ100を含む。

【0035】そして、本高压処理装置は、ポンベ125と、凝縮器130と、液溜槽140と、昇圧手段150と、加熱器160と、蒸液混合器190と、2重構造チャンバ100と、減圧器110と、分離回収槽120とで構成される。

【0036】まず、本実施形態の高压処理装置の各構成を説明する。ポンベ125には、基板の洗浄に用いられる液体状の二酸化炭素が封入されている。凝縮器130は、分離回収槽120から供給される気体の二酸化炭素を冷却して液化させる。昇圧手段150は、凝縮器130で液化された液体二酸化炭素を、臨界圧力 $P_c$ 以上の所定の圧力まで昇圧させる。加熱器160は、昇圧手段150で昇圧された液体二酸化炭素を、臨界温度 $T_c$ 以上で所定の温度まで加熱する。これにより、液体の二酸化炭素が超臨界流体へ変化する。この超臨界二酸化炭素が本発明の高压流体に相当する。

【0037】また、超臨界流体は、後述するように装置内部において循環供給される。ポンベ125から供給される液体二酸化炭素と、分離回収槽120から供給された気体の二酸化炭素が凝縮器130によって液化され、液溜槽140に蓄積される。蓄積された液体の二酸化炭素は、加圧ポンプ等の昇圧手段150によって所定の圧力まで加圧され、加熱器160によって所定の温度まで加熱されて超臨界流体となり、SCF供給ライン310へ送られる。

【0038】SCF供給ライン310は、途中で2分岐されており、一方は第1の圧力調整弁210を介して、内部チャンバ102と外部チャンバ101との隙間領域へ接続され、他方は薬液混合器190へ接続されている。

【0039】薬液混合器190へは、薬液タンク170から、薬液ポンプ180を介して具体的に2種類の薬液が供給される。本実施例においては、半導体基板に付着したレジストやエッチングホリマー等の高分子汚染物質も除去するため、二酸化炭素の高圧流体だけでは洗浄力が不充分である点を考慮して、薬液を添加した処理流体にて洗浄処理を行う。

【0040】この添加する薬液を助剤と称するが、助剤としては、洗浄成分に塩基性化合物を用いることが好ましい。レジストを多用される高分子物質を加水分解する作用があり、洗浄効果が高いためである。塩基性化合物の具体例としては、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) およびフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) よりなる群から選択される1種以上の化合物が挙げられる。洗浄成分は、高圧流体にに対し、0.05〜8質量%含まれていることが好ましい。

【0041】上記塩基性化合物等の洗浄成分が高圧流体に非相溶である場合には、この洗浄成分を二酸化炭素に溶解もしくは均一分散させる助剤となり得る相溶化剤を薬液として用いることが好ましい。

【0042】相溶化剤としては、洗浄成分を高圧流体と相溶化させることができれば特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類や、ジメチルスルホキシド等のアルキルスルホキシドが好ましいものとして挙げられる。相溶化剤は、洗浄工程では、高圧流体の10〜50質量%の範囲で適宜選択するればよい。

【0043】この、助剤の種類や数値は、対象基板や洗浄目的等に基づいて自由に設定することができる。なお、これらの薬液が本発明の薬剤に相当する。

【0044】薬液混合器190は、供給される薬液（助剤と相溶化剤）と、生成された超臨界二酸化炭素とを所定の割合で混合し、薬液入りの超臨界流体を生成する。生成された薬液入りの超臨界流体は、第2の圧力調整弁220を介して、薬液入りSCF供給ライン320によって2重構造チャンバ100の内部チャンバ102の内部へ供給される。

【0045】処理槽としての2重構造チャンバ100では、生成された薬液が混合された超臨界二酸化炭素を用いて基板が洗浄される。

【0046】減圧器110は、2重構造チャンバ100において洗浄処理が終わった薬液が混合された超臨界二酸化炭素と、薬液が混合されていない超臨界二酸化炭素

を減圧する。そのことによって超臨界二酸化炭素が気化される。分離回収槽120では、減圧器110で気化された二酸化炭素と、薬液（助剤と相溶化剤）と汚染物質とが分離されると共に、気体の二酸化炭素が再び凝縮器140へ供給される。

【0047】内部チャンバ102には、被処理物である基板103が格納されている。基板103は、薬液入りSCF供給ライン320から供給された薬液入りの超臨界流体によって洗浄される。また、内部チャンバ102と外部チャンバ101との隙間領域には、SCF供給ライン310から薬液の混合されていない超臨界流体が供給される。

【0048】したがって、外部チャンバ101の内壁には、薬液の混合されていない超臨界流体が接触するのみであり、薬液による外部チャンバ101の腐食ないし劣化が生じることはない。このことは、内部チャンバ102に通過口が開閉されている場合にはもちろん、開閉されている場合でも同様に行うことができる。このような、2重構造チャンバ100の詳細な構成については後述する。

【0049】なお、上記の構成はそれぞれ本発明の構成と以下のように相当する。すなわち、薬液入りSCF供給ライン320が第2の流体供給手段、薬液入りの超臨界流体が第2の処理流体、SCF供給ライン310が第1の流体供給手段、薬液の混合されていない超臨界流体が第1の処理流体に相当する。

【0050】ここで、第1および第2の圧力調整弁210および220は、内部チャンバ102と外部チャンバ101との隙間領域内の圧力と、内部チャンバ102内の圧力とをそれぞれ調整する。また、それぞれの圧力は、SCF供給ライン310上に設けられた第1の圧力検知器230と、薬液入りSCF供給ライン320上に設けられた第2の圧力検知器240とによって検知される。

【0051】なお、第1および第2の圧力検知器230および240は、外部チャンバ101との隙間領域内の圧力と、内部チャンバ102内の圧力とをそれぞれ検知できればよいので、2重構造チャンバ100内の適切な所定の位置に設けられてもよい。また、差圧計により内部チャンバ102内の圧力と、外部チャンバ101との隙間領域内の差圧を測定してもよい。

【0052】第1および第2の圧力検知器230および240によって検知された圧力値は、圧力制御部200へ送られる。圧力制御部200は、第1の圧力検知器230によって検知された圧力値P0と、第2の圧力検知器240によって検知された圧力値PIとを比較し、 $P0 \geq PI$ の関係になるように、第1および第2の圧力調整弁210および220を制御する。但し、圧力差分値 ( $P0 - PI$ ) は、内部チャンバ102が破壊されないような所定範囲内の値であるものとし、典型的には、比



較的小さな所定値である。このような圧力制御を行う理由については後述する。なお、この第1および第2の圧力調整弁210および220と、第1および第2の圧力検知器230および240と、圧力制御部200が、本発明の圧力制御手段に相当する。

【0053】以上のように供給された内部チャンバ102内の薬液入りの超臨界流体は、薬液入りSCF排出ライン340によって排出される。また、前述の隙間領域内の超臨界流体は、SCF排出ライン330によって排出される。排出されたこれらの超臨界流体は、仕切り弁250を介して、減圧器110によって減圧されて、ガス化され、分離回収槽120で分離され排出される。ガス化された二酸化炭素は、凝縮器130へ送られて、前述のように再利用される。

【0054】次に、2重構造チャンバ100の詳細な構成について説明する。図2は、2重構造チャンバ100の詳細な構造を示した概略的な部分断面図である。なお、図1の構成部と同一の構成部には、図2においても同一の符号を付して、説明を省略する。また、本図中においても、矢印は流体の流れ方向を表している。

【0055】図2において、基板保持部104は、内部チャンバ102の内部に設けられており、基板103を保持する。なお、基板103は、一枚であるように図示されているが、複数枚であってもよく、さらには基板以外の被洗浄物であってもよい。継ぎ手105aは、助剤入りSCF供給ライン320と、内部チャンバ102とを接続し、継ぎ手105bは、薬液入りSCF排出ライン340と内部チャンバ102とを接続する。

【0056】通過口106は、超臨界流体の流れ方向に沿って、すなわち、内部チャンバ102内部においては薬液入りの超臨界流体の流れる方向で、隙間領域内では超臨界流体の流れる方向に沿って、基板103よりも下流側の位置に1つ以上が開口されている。通過口106の形状は、穴状であっても、スリット状であってもよく、その大きさも限定されない。

【0057】この通過口106によって、内部チャンバ102の内側と外側を超臨界流体が自由に入り出ることができる。但し、前述のように、圧力制御部200によって、内部チャンバ102の外側の圧力は、その内側の圧力よりもやや高くなるように制御されている。したがって、図中の矢印で示されるように、超臨界流体は、内部チャンバ102の外側から内側へ流入することになる。以上の2重構造チャンバ100が、本発明の2重構造の高圧処理部に相当する。

【0058】次に、この構成による本実施形態に係る高圧処理装置で行われる基板の洗浄動作を説明する。なお、本実施形態では、高圧流体として二酸化炭素を用いた場合を説明するが、その他、亜酸化窒素、アルコール、エタノール、水等の超臨界流体の状態へ変化する物質であってもよい。

【0059】まず、基板103が基板保持部104に設置される。基板103が設置されると、以下の洗浄処理が開始される。

【0060】最初に、二酸化炭素はポンプ125内に5～6MPaの圧力で液体として貯留されており、この液体二酸化炭素が凝縮器130を介して液溜槽140へ供給されて液体として貯蔵される。液体二酸化炭素は、昇圧手段150において臨界圧力 $P_c$ 以上の圧力まで昇圧され、さらに加熱器160において臨界温度 $T_c$ 以上の所定の温度まで加熱されて超臨界流体となり、薬液混合器190へ順次送られる。ここで、所定の圧力及び温度は、洗浄対象である基板の種類や所望する洗浄性能に基づいて、自由に設定することが可能である。

【0061】薬液ポンプ180により薬液を薬液混合器190へ供給させる。薬液混合器190は、供給される薬液と超臨界二酸化炭素とを混合し、薬液が所定の濃度だけ混合された超臨界二酸化炭素を、内部チャンバ102へ送出する。一方、外部チャンバ101との隙間領域内へも同時に、SCF供給ライン310より超臨界二酸化炭素が導入される。

【0062】2重構造チャンバ100では、この高圧状態の薬液が混合された超臨界二酸化炭素によって基板の洗浄が行われ、所定の期間だけ循環させて基板の洗浄が行われる。この基板の循環洗浄は、洗浄に要する時間を短縮することを目的として行われる。

【0063】この基板洗浄処理の期間、圧力制御部200によって隙間領域の圧力が内部チャンバ102内における圧力以上に制御される。圧力制御部200は、第1の圧力検知器230によって検知された圧力値 $P_0$ と、第2の圧力検知器240によって検知された圧力値 $P_1$ とを比較し、 $P_0 \geq P_1$ の関係になるように、第1および第2の圧力調整弁210および220を制御する。

【0064】このように内部チャンバ102に通過口106を開口して、かつ上述のような圧力制御を行えば、内部チャンバ102の内側を流れる薬液入りの超臨界流体が処理工程中に内部チャンバ102の外側へ流出することはない。したがって、外部チャンバ101の内壁が薬液によって腐食しない劣化することがなく、外部チャンバ101の耐久性が低下することもない。

【0065】また、隙間領域内へ薬液の混合されていない超臨界流体が供給されるので、金属などで構成される外部チャンバの内壁は、薬液の混合されていない超臨界流体が接触するだけである。したがって、薬液による外部チャンバの腐食ないし劣化を防止することができる。

【0066】さらに、何らかの理由により圧力制御が乱れたとしても、通過口106を介して超臨界流体が自由に入り出ることができるので、継続的に圧力差が増大していく恐れが少ない。よって、内部チャンバ102の耐圧性が低くても安全に装置を構成することができるので、装置の小型化と低コスト化を図ることができる。

【0067】また、図2に示されるように、超臨界流体の流れ方向に沿って基板103よりも下流側の位置に通過口106が開口されている。このことから、金属製の外部チャンバ101の内壁に触れて流れる超臨界流体は、内部チャンバ102の内側へ流入したとしても、上流側に設置された基板103へ到達することがない。したがって、金属製内壁に触れて流れる超臨界流体による基板103への汚染移りを防止することができ、精密洗浄プロセスにも容易に対応することができる。

【0068】以上、本発明によれば、非金属製の内部チャンバ102には大きな耐圧性が要求されないような、2重構造チャンバ100を有する高压処理装置を実現することができる。

【0069】なお、本発明は、上述した実施例および変形例に限定されるものではなく、以下のように他の形態でも実施することができる。

【0070】(1) 上記実施形態では、2重構造チャンバ100の下流側に減圧器110を配置して、超臨界流体を気化した後、分離回収槽120に送出する構成としているが、分離回収槽において減圧した後、気液分離するよう構成してもよい。

【0071】(2) また、上記高压処理装置は、基板洗浄について説明したが、基板乾燥や基板現像に用いられるものであっても良い。即ち、2重構造チャンバ100にリンス洗浄（水洗）後の基板を搬入設置する。この2重構造チャンバ100内で基板に付着した水分を超臨界または亜臨界状態にある高压状態の処理流体中に溶解し除去する。この後、処理流体は上記実施例と同様に回収され再利用される。

【0072】そして、乾燥や現像のために本発明の高压処理装置を用いる場合は、乾燥または現像すべきレジストの性質に応じて、キシレン、メチルイソブチルケトン、第4級アンモニウム化合物、フッ素系ポリマー等を薬液とすればよい。

【0073】その他、特許請求の範囲に記載された技術的事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る高压処理装置の模式的なブロック図である。

【図2】2重構造チャンバ100の詳細な構造を示した概略的な部分断面図である。

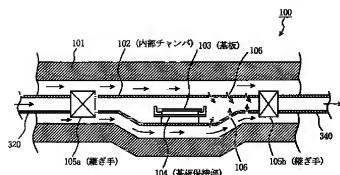
【図3】超臨界流体として用いられる二酸化炭素の相平衡図を示したグラフである。

【図4】耐腐食性の内槽と耐圧性の洗浄槽の2重構造を有するチャンバを用いた従来例に係る超臨界流体処理装置の模式図である。

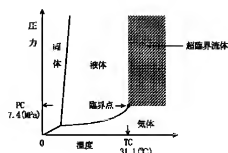
# 【符号の説明】

- 100 2重構造チャンバ
- 101 外部チャンバ
- 102 内部チャンバ
- 103 基板
- 104 基板保持部
- 105a、105b 継ぎ手
- 106 通過口
- 110 減圧器
- 120 分離回収槽
- 130 凝縮器
- 140 液溜槽
- 150 昇圧手段
- 160 加熱器
- 170 薬液タンク
- 180 薬液ポンプ
- 190 薬液混合器
- 200 圧力制御部
- 210 第1の圧力制御弁
- 220 第2の圧力制御弁
- 230 第1の圧力検知器
- 240 第2の圧力検知器
- 250 仕切り弁
- 310 SCF供給ライン
- 320 薬液入りSCF供給ライン
- 330 SCF供給排出ライン
- 340 薬液入りSCF排出ライン

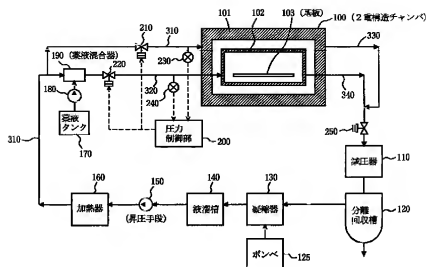
【図2】



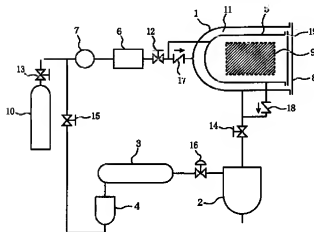
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 公統  
京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内
- (72)発明者 村岡 祐介  
京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内
- (72)発明者 溝端 一國雄  
京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

- (72)発明者 北門 龍治  
京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内
- (72)発明者 井上 陽一  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内
- (72)発明者 大柴 久典  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 坂下 由彦  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 渡邊 克充  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内  
Fターム(参考) 3B201 A402 B321 B882 B890 B892  
B895